

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

10/520137
PCT/JP 03/06262
JAN 2005 20.05.03
RECEIVED
06 JUN 2003
WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2002年 7月 5日

出願番号
Application Number:

特願2002-197597

[ST.10/C]:

[JP2002-197597]

出願人
Applicant(s):

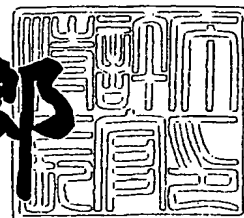
日本ニュークローム株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 3月 7日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3014303

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 HCP4216

【提出日】 平成14年 7月 5日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C25D 3/00

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県坂戸市中小坂 9 2 9 日本ニュークローム株式会社
社内

【氏名】 浦田 和也

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県坂戸市中小坂 9 2 9 日本ニュークローム株式会社
社内

【氏名】 橘 邦雄

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県坂戸市中小坂 9 2 9 日本ニュークローム株式会社
社内

【氏名】 大庭 直幸

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県坂戸市中小坂 9 2 9 日本ニュークローム株式会社
社内

【氏名】 田島 幹也

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県坂戸市中小坂 9 2 9 日本ニュークローム株式会社
社内

【氏名】 小川 幸雄

【特許出願人】

【識別番号】 000229449

【住所又は居所】 東京都練馬区北町 3 丁目 1 8 番 1 6 号 N N Kビル

【氏名又は名称】 日本ニュークローム株式会社

【代表者】 金子 満

【代理人】

【識別番号】 100081086

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町2丁目2番6号 堀口第2ビル7階 大家特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 大家 邦久

【電話番号】 03(3669)7714

【代理人】

【識別番号】 100117732

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町2丁目2番6号 堀口第2ビル7階 大家特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 小澤 信彦

【電話番号】 03(3669)7714

【代理人】

【識別番号】 100121050

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町2丁目2番6号 堀口第2ビル7階 大家特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 林 篤史

【電話番号】 03(3669)7714

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 043731

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9712886

【ブルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 銅－錫合金めっき用ピロリン酸浴

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アミン誘導体、エピハロヒドリン及びグリシジルエーテル系化合物よりなる添加剤（A）を含有することを特徴とするノーシアン銅－錫合金めっき用ピロリン酸浴。

【請求項2】 添加剤（A）のエピハロヒドリン及びグリシジルエーテル系化合物の割合が、アミン誘導体1モルに対して、エピハロヒドリン0.5モル～2モル、グリシジルエーテル系化合物0.1モル～5モルである請求項1に記載のノーシアン銅－錫合金めっき用ピロリン酸浴。

【請求項3】 添加剤（A）のグリシジルエーテル系化合物が、分子中に2個以上の官能基を有する多官能グリシジルエーテル化合物である請求項1または2に記載のノーシアン銅－錫合金めっき用ピロリン酸浴。

【請求項4】 さらに、有機スルホン酸及び／または有機スルホン酸塩からなる添加剤（B）を含有する請求項1乃至3のいずれかに記載のノーシアン銅－錫合金めっき用ピロリン酸浴。

【請求項5】 めっき浴のpHが3～9である請求項1乃至4のいずれかに記載のノーシアン銅－錫合金めっき用ピロリン酸浴。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、装飾用・服飾用の用途及び電子部品等への表面処理の用途に適したシアンイオンを含有しない銅－錫合金めっき用ピロリン酸浴、特に、バレルめっきのように、めっき時の電流密度分布が、極めて広いめっきにおいても好適なめっきを得ることができる銅－錫合金めっき用ピロリン酸浴に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】

装飾用・服飾用の表面処理としては、従来よりニッケルめっきが広く使用されてきたが、ニッケルめっきには装飾品着用者の皮膚にかぶれや炎症を起こすニッ

ケルアレルギーの問題が指摘されており、これに代わる代替技術が求められてきている。また、電子部品の表面処理としては、従来、鉛を含有する錫-鉛合金めっきが広く利用されてきたが、その中に含まれる鉛の人体及び環境への有害性から鉛を使用しない新たなめっきが求められている。

【0003】

こうした背景の中、近年、銅-錫合金めっきが見直されてきている。

工業的に銅-錫合金めっきを行うめっき浴の殆どは、シアン-錫酸浴、シアン-ピロリン酸浴などシアンイオンを含有するめっき浴を使用するものであり、排水処理規制が厳しいため処理にコストがかかり、また安全な環境で作業するという見地からも問題があった。したがって、シアンイオンを配合しない（以下、ノーシアンという。）銅-錫合金めっき浴が求められている。

【0004】

こういった背景のもと、銅-錫合金めっき用のノーシアン浴として、以下のピロリン酸浴が提案されている。

特開平10-102278号公報には、ノーシアンピロリン酸浴としてアミン誘導体とエピハロヒドリンとの1：1反応生成物とアルデヒド誘導体を含有し、所望により表面張力調整剤を使用した銅-錫合金めっき用ピロリン酸浴が提案されている。また、特開2001-295092号公報には、ノーシアンピロリン酸浴としてアミン誘導体とエピハロヒドリンとの1：1反応生成物とカチオン界面活性剤とを含有し、所望により表面張力調整剤、浴安定剤を使用した銅-錫合金めっき用ピロリン酸浴が提案されている。

【0005】

従来より小サイズで引掛け孔のない小物部品の大量めっき処理方法として、バレルめっきが利用されているが、これら従来技術にあるピロリン酸浴では、工業的規模（数kg以上）でバレルめっきを行った場合、同一バレルで、同一めっきチャンスでめっきを行った物でも、めっき外観（色調、光沢）は完全には均一ではなく、20%～50%程度の不良品が発生し、この不良品の除去には人海戦術で対応しなくてはならず、また、発生した不良品は、再めっきしなくてはならないため、多くの労力とコストを要していた。

【0006】

したがって、本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解消し、工業的規模で利用可能なノーシアンタイプの銅－錫合金めっき用ピロリン酸浴を提供することにある。特にバレルめっきのように高電流密度状態と低電流密度状態との間で通電状態が絶えず変化するような用途においても、均一な処理が可能で不良発生率の低いノーシアンタイプの銅－錫合金めっき用ピロリン酸浴を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、従来技術の問題点を解消するため、ハルセル試験において、光沢があり、均一な外観を有するめっきが得られる電流密度範囲（最適電流密度範囲）と、不良品発生率との関係について鋭意検討した結果、従来のピロリン酸浴の最適電流密度範囲は、シアン系の銅－錫めっき浴に比較して非常に狭く、この最適電流密度範囲を広げること、特にハルセル板上低電流密度側の、めっきが初めて光沢を有するようになる電流密度（以下、最小光沢電流密度という。）を下げることで不良品発生率が減少することを見出した。

【0008】

そこで、本発明者等は、最適電流密度範囲を広げること、特に最小光沢電流密度を下げることを狙いとしてめっき浴組成を検討した結果、特開平10-102278号公報に記載のアルデヒド誘導体、特開2001-295092号公報に記載のカチオン界面活性剤に代えて、グリシジルエーテル系化合物を使用すると、特に低電流密度側での光沢範囲が広がり、バレルめっきにおいても色調及び外観が均一な処理品を高歩留まりで得られることを見出し本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は以下のシアンを含有しない銅－錫合金めっき用ピロリン酸浴を提供するものである。

【0009】

1. アミン誘導体、エピハロヒドリン及びグリシジルエーテル系化合物よりなる添加剤（A）を含有することを特徴とするノーシアン銅－錫合金めっき用ピロリン酸浴。

2. 添加剤 (A) のエピハロヒドリン及びグリシジルエーテル系化合物の割合が、アミン誘導体 1 モルに対して、エピハロヒドリン 0.5 モル～2 モル、グリシジルエーテル系化合物 0.1 モル～5 モルである前項 1 に記載のノーシアン銅－錫合金めっき用ピロリン酸浴。

3. 添加剤 (A) のグリシジルエーテル系化合物が、分子中に 2 個以上の官能基を有する多官能グリシジルエーテル化合物である前項 1 または 2 に記載のノーシアン銅－錫合金めっき用ピロリン酸浴。

4. さらに、有機スルホン酸及び／または有機スルホン酸塩からなる添加剤 (B) を含有する前項 1 乃至 3 のいずれかに記載のノーシアン銅－錫合金めっき用ピロリン酸浴。

5. めっき浴の pH が 3～9 である前項 1 乃至 4 のいずれかに記載のノーシアン銅－錫合金めっき用ピロリン酸浴。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のピロリン酸浴は、従来知られている銅－錫合金めっき用ピロリン酸浴の基本組成に対して、アミン誘導体、エピハロヒドリン及びグリシジルエーテル系化合物よりなる添加剤 (A) を含有せしめ、所望により有機スルホン酸及び／または有機スルホン酸塩からなる添加剤 (B) を配合してなる。

【0011】

本発明のピロリン酸浴の基本組成は、銅イオン及び錫イオンと水溶性錯塩を形成するためのピロリン酸アルカリ金属塩（カリウム塩、ナトリウム塩）を含有するものである。

【0012】

銅イオン源としては、例えば、硫酸銅、硝酸銅、炭酸銅、メタンスルホン酸銅、スルファミン酸銅、2-ヒドロキシエタンスルホン酸銅、2-ヒドロキシプロパンスルホン酸銅、塩化銅、ピロリン酸銅等の中から選ばれる少なくとも 1 種の水溶性銅塩が挙げられ、中でもピロリン酸銅が好ましい。

また、錫イオン源としては、例えばピロリン酸第一錫、塩化第一錫、硫酸第一

錫、酢酸第一錫、スルファミン酸第一錫、グルコン酸第一錫、酒石酸第一錫、酸化第一錫、錫酸ナトリウム、錫酸カリウム、メタンスルホン酸第一錫、2-ヒドロキシエタンスルホン酸第一錫、2-ヒドロキシプロパンスルホン酸第一錫、ホウフッ化第一錫等の中から選ばれる少なくとも1種の水溶性錫塩が挙げられ、中でもピロリン酸第一錫が好ましい。

【0013】

水溶性銅塩の配合量は、銅として $0.05\text{ g/L} \sim 40\text{ g/L}$ が好ましく、特に $0.1\text{ g/L} \sim 5\text{ g/L}$ が好ましい。また、水溶性錫塩の配合量は、錫として $1\text{ g/L} \sim 60\text{ g/L}$ が好ましく、特に $3\text{ g/L} \sim 40\text{ g/L}$ が好ましい。

銅及び錫の濃度が上記範囲から外れると、光沢の生じる最適電流密度範囲が狭くなり、均一で光沢あるめっきを得ることができず、不良発生率が高くなる。

また、水溶性銅塩と水溶性錫塩の配合割合としては、銅：錫（金属分のモル比） $= 1 : 0.05 \sim 300$ とすることが好ましい。特に、銅：錫（金属分のモル比） $= 1 : 5 \sim 50$ とすることが好ましい。

【0014】

錯化剤であるピロリン酸アルカリ金属は、 $[\text{Sn} + \text{Cu}]$ 濃度に対する $[\text{P}_2\text{O}_7]$ 濃度の割合（ $[\text{P}_2\text{O}_7] / [\text{Sn} + \text{Cu}]$ ）（以下、p比という。）を $3 \sim 80$ とすることが好ましく、特に好ましくは $5 \sim 50$ となる濃度とすることが望ましい。p比が3未満であると、銅や錫と不溶性錯塩を形成し正常なめっきが得られなくなる。また、p比が80を超えると、電流効率が低下し実用的でないばかりか、めっきにやけが発生し、めっき外観が著しく損なわれるため好ましくない。

【0015】

ピロリン酸アルカリ金属塩としては、ピロリン酸ナトリウム及び／またはピロリン酸カリウムが挙げられる。これらは単独で使用してもよいし、2種以上を同時に使用してもよい。

【0016】

本発明で使用するアミン誘導体、エピハロヒドリン及びグリシジルエーテル系化合物よりなる添加剤（A）は、アミン誘導体、エピハロヒドリン及びグリシジ

ルエーテル系化合物の混合物及び／またはそれらの一部あるいは全部が反応した反応生成物（以下、単に「混合物及び／または反応生成物」ということがある。）であり、光沢剤の役割を果たす。

【0017】

エピハロヒドリン、アミン誘導体、グリシジルエーテル系化合物の1種あるいは2種のみよりなる混合物及び／または反応生成物を使用しためっきでは、無光沢あるいは半光沢であるか、光沢を有したとしてもその最適電流密度範囲が非常に狭いため、めっき製品の不良率が高くなるため本発明には適さない。

上記3成分の混合物及び／または反応生成物を使用した本発明により、始めて光沢があり不良発生率の低い銅－錫合金めっきが得られる。

【0018】

添加剤（A）で使用するアミン誘導体としては、例えばアンモニア、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジエチレンジアミン（ピペラジン）、*n*-プロピルアミン、1, 2-プロパンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、1-（2-アミノエチル）ピペラジン、3-ジエチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミン、ヘキサメチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、トリエタノールアミン、ヘキサメチレンジアミン、イソプロパノールアミンなどが挙げられる。これらは、アミン誘導体として単独で使用してもよいし、2種以上を同時に使用してもよい。特に好ましいのは、ジエチレンジアミン（ピペラジン）及び1-（2-アミノエチル）ピペラジンである。

【0019】

エピハロヒドリンとしては、エピクロロヒドリン、エピブロモヒドリンが挙げられるが、エピクロロヒドリンが好ましい。

【0020】

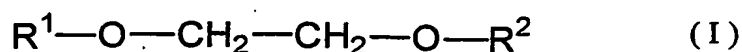
グリシジルエーテル系化合物としては、例えば、メチルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、デシルグリシジルエーテル、ステアシルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、*p*-sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、*p*-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ブトキシポリエチレン

グリコールモノグリシジルエーテル等のモノグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、エチレングリコール・エピクロロヒドリン 0～2 モル付加物のポリグリシジルエーテル、グリセリン・エピクロロヒドリン 0～1 モル付加物のポリグリシジルエーテル等の多官能グリシジルエーテルが挙げられる。これらは単独で使用してもよいし、2 種以上を同時に使用してもよい。

【0021】

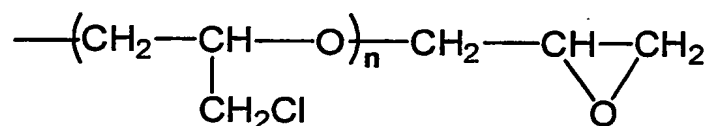
グリシジルエーテル系化合物の中でも、特に分子中に 2 個以上の官能基を有する多官能グリシジルエーテルが好ましく、さらに下記一般式 (I)

【化 1】



(式中、 R^1 及び R^2 は同一でも異なってもよく、各々次式

【化 2】



で示される基を表わし、 n は 0 または 1 である。)

で示されるエチレングリコール・エピクロロヒドリン 0～2 モル付加物のポリグリシジルエーテルが好ましい。例えば、エチレングリコール・エピクロロヒドリン 0 モル付加物のポリグリシジルエーテル (一般式 (I) で $n=0$) は、エチレングリコールジグリシジルエーテルである。

【0022】

添加剤 (A) 中のアミン誘導体、エピハロヒドリン及びグリシジルエーテル系化合物の配合比は、アミン誘導体 1 モルに対して、エピハロヒドリン 0.5 モル～2 モル、グリシジルエーテル系化合物 0.1 モル～5 モルとすることが好ましい。

アミン誘導体 1 モルに対して、エピハロヒドリンが 0.5 モル未満では、最適電流密度範囲が狭くなり、バレルめっきを行った場合、その製品不良率が高くな

るため好ましくなく、2モルを超えると、めっき密着性が劣ってくるため好ましくない。また、グリシジルエーテル系化合物が0.1モル未満では、最小光沢電流密度の低下が得られにくくなり、バレルめっきを行った場合、その製品の不良率が高くなるため好ましくない。5モルを超えると、めっきの耐食性、密着性が劣ってくるため好ましくない。特に望ましい配合モル比は、アミン誘導体1モルに対してエピハロヒドリンが0.75モル～1.25モル、グリシジルエーテル系化合物が0.25モル～3モルであり、さらに好ましくは、アミン誘導体1モルに対してエピハロヒドリンが0.9モル～1.1モル、グリシジルエーテル系化合物が0.5モル～2モルである。

【0023】

添加剤(A)において、エピハロヒドリン、アミン誘導体及びグリシジルエーテル系化合物は各々が未反応の状態のままで存在しても良いし、これらの内の少なくとも2種以上の一部または全部が反応して新たな反応生成物となって存在しても良い。好ましくは、少なくともエピハロヒドリンとアミン誘導体の一部が反応し、反応生成物として存在していることが望ましい。

【0024】

なお、添加剤(A)中のエピハロヒドリン、アミン誘導体、グリシジルエーテル系化合物は、めっき浴に添加する前に、それぞれを混合、反応させ、添加剤(A)として添加することが好ましいが、グリシジルエーテル系化合物のみは、エピハロヒドリン、アミン誘導体と予め混合せず、直接めっき中に添加しても良い。

【0025】

添加剤(A)のめっき液中への添加量は、有効成分として0.005 g/L～10 g/L、好ましくは、0.01 g/L～3 g/Lとすることが望ましい。成分(A)の量が少ないと海綿状にめっきが析出しやすくなり、光沢を有するめっきが得られなくなる。また、多すぎるとめっきの耐食性、密着性の劣化が生じ本発明には適さない。

【0026】

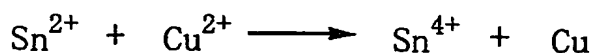
本発明では、めっき中に、液の安定性向上剤として有機スルホン酸及びその塩

よりなる添加剤 (B) を添加することが好ましい。

これは、以下の反応で示す銅イオンの汲出しを防ぎ、銅-錫合金めっき用ピロリン酸浴における一番の欠点である錫イオンの安定化に寄与する。

【0027】

【化3】



【0028】

ここで、有機スルホン酸及びその塩としては、例えば、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、2-プロパンスルホン酸、ブタンスルホン酸、2-ブタンスルホン酸、ペンタンスルホン酸、ヘキサンスルホン酸、デカンスルホン酸、ドデカンスルホン酸等のアルカンスルホン酸及びその塩、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、フェノールスルホン酸等の芳香族スルホン酸及びその塩、イセチオン酸 (2-ヒドロキシエタン-1-スルホン酸)、2-ヒドロキシプロパン-1-スルホン酸、1-ヒドロキシプロパン-2-スルホン酸、3-ヒドロキシプロパン-1-スルホン酸、2-ヒドロキシブタン-1-スルホン酸、4-ヒドロキシブタン-1-スルホン酸、2-ヒドロキシペンタン-1-スルホン酸、2-ヒドロキシヘキサン-1-スルホン酸、2-ヒドロキシデカン-1-スルホン酸、2-ヒドロキシドデカン-1-スルホン酸等のアルカノールスルホン酸及びその塩が挙げられる。これらは単独で使用してもよいし、2種以上を同時に使用してもよい。これらの中でもメタンスルホン酸が最も好適に利用できる。

【0029】

有機スルホン酸及び／またはその塩のめっき液中への添加量は、特に限定されないが、20 g/L ~ 100 g/L が好ましい。

本発明では、さらに他の添加剤としてカチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、両性界面活性剤等の界面活性剤を適宜使用することができる。これらの添加剤は、特に高電流密度部での最適電流密度範囲を広げる効果を有し、めっきのやけやコゲが発生しやすいアイテムをめっきする場合に有効であるばかりでなく、めっきのガス抜けを高めてピットを防止したり、よ

り平滑なめっき皮膜を得るのに有効である。

【0030】

カチオン系界面活性剤としては、例えば、ドデシルトリメチルアンモニウム塩、ヘキサデシルトリメチルアンモニウム塩、オクタデシルトリメチルアンモニウム塩、ドデシルジメチルエチルアンモニウム塩、オクタデセニルジメチルエチルアンモニウム塩、ドデシルジメチルアンモニウムベタイン、オクタデシルジメチルアンモニウムベタイン、ジメチルベンジルドデシルアンモニウム塩、ヘキサデシルジメチルベンジルアンモニウム塩、オクタデシルジメチルベンジルアンモニウム塩、トリメチルベンジルアンモニウム塩、トリエチルベンジルアンモニウム塩、ヘキサデシルピリジニウム塩、ドデシルピリジニウム塩、ドデシルピコリニウム塩、ドデシルイミダゾリニウム塩、オレイルイミダゾリニウム塩、オクタデシルアミンアセテート、ドデシルアミンアセテート等が挙げられる。

【0031】

アニオン系界面活性剤としては、例えば、アルキルカルボン酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルリン酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、（ポリ）アルキルナフタレンスルホン酸塩等が挙げられる。

【0032】

ノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリアルキレングリコール、高級アルコール、フェノール、アルキルフェノール、ナフトール、アルキルナフトール、ビスフェノール類、スチレン化フェノール、脂肪酸、脂肪族アミン、スルホンアミド、リン酸、多価アルコール、グルコシド等のポリオキシアルキレン付加物（オキシエチレンとオキシプロピレンのブロック共重合体を含む）などが挙げられ、さらに具体的には、ノニルフェノールポリエトキシレート、オクチルフェノールポリエトキシレート、ドデシルアルコールポリエトキシレート、スチレン化フェノールポリエトキシレート、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー、クミルフェノールポリエトキシレート等が挙げられる。

【0033】

両性界面活性剤としては、各種の型のものが使用でき、例えば、ベタイン、ス

ルホペタイン、アミノカルボン酸、イミダゾリニウムペタイン等が挙げられ、また、エチレンオキシド及び／またはプロピレンオキシドとアルキルアミンまたはジアミンとの縮合生成物の硫酸化あるいはスルホン化付加物も使用できる。

【0034】

さらに、上記炭化水素系界面活性剤（両性、ノニオン、カチオン、アニオン型）の水素の1つ以上をフッ素に置き換えたフッ素系界面活性剤を使用することにより、炭化水素系界面活性剤より微量の添加でも、炭化水素系界面活性剤と同等以上の添加効果が得られ、尚かつ、めっき浴の液安定性もさらに向上する。

【0035】

界面活性剤のめっき液中への添加量としては、0.001 g/L～5 g/Lが好ましく、0.005 g/L～3 g/Lがさらに好ましく、0.01 g/L～1 g/Lが特に好ましい。界面活性剤の含有量が0.001 g/Lより少ないと界面活性剤添加による効果が得られず、また5 g/Lより多くてもそれ以上の効果を得ることができず経済的に不利になるばかりでなく、めっき液の発泡が激しくなり、環境に対して悪影響がある点でも好ましくない。

【0036】

さらに、上記めっき浴には必要に応じて、応力減少剤、電導性補助剤、酸化防止剤、消泡剤、pH緩衝剤、他の光沢剤等の添加剤を適宜選択して添加することもできる。

応力減少剤としては、例えば、ナフトールスルホン酸、サッカリン、1-5ナフタレンジスルホン酸ナトリウム等が挙げられ、電導性補助剤としては、塩酸、硫酸、酢酸、硝酸、スルファミン酸、ピロリン酸、ホウ酸等の酸と、それらのアンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、有機アミン塩などが挙げられる。

【0037】

酸化防止剤としては、フェノール、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、ピロガロール等のヒドロキシフェニル化合物や、 α または β -ナフトール、フロログルシン、L-アスコルビン酸、ソルビトール、エリソルビン酸等が挙げられ、pH緩衝剤としては、酢酸ナトリウムまたはカリウム、ホウ酸ナトリウム、カリウムまたはアンモニウム、ギ酸ナトリウムまたはカリウム、酒石酸ナトリウム

またはカリウム等、リン酸二水素ナトリウム、カリウム、またはアンモニウム等が挙げられる。

消泡剤、及び他の光沢剤としては、銅めっき、錫めっき、銅-錫合金めっき及び一般めっき用の市販のものを適宜選択して利用できる。

【0038】

本発明では、めっき浴の液pHを3～9の範囲、より好ましくは6～8の範囲に調整することが望ましい。pHが3未満だと、最小光沢電流密度が高くなり不良率が上がるだけでなく、得られるめっきも不均一且つ粗い物となる。一方、めっき液pHが9を超えると最適電流密度範囲が狭くなり、不良率が上がるだけでなく、めっき浴の液安定性が悪くなり、金属の水酸化物等の沈殿物が生じやすくなる。

上記のpHにめっき浴を調整するためのpH調整剤としては、例えばアンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、塩酸、硫酸、酢酸、クエン酸、有機スルホン酸、縮合リン酸が挙げられる。

【0039】

本願発明のめっき浴の建浴方法は特に限定されないが、例えば、アルカリ金属塩を溶解した水溶液に、水溶性銅塩、水溶性錫塩を溶解し、その後、添加剤(A)、添加剤(B)を配合し、必要に応じて、その他添加剤を配合し、最後に所定のpHに調整することによって目的とするめっき液を得ることができる。

【0040】

本願発明のめっき浴は、特にバレルめっきのように高電流密度状態と低電流密度状態との間で通電状態が絶えず変化するようなめっき方法の用途に好適に使用できるが、めっき方法が限定されるものでなく、その他ラックめっき、高速めっき等の公知のめっき方法においても優れた品質性能を有するめっきが得られる。

めっき液の浴温は、特に制限されないが、10℃～60℃とすることが好ましい。10℃未満の低温では析出効率が低下する傾向があり、60℃を超える高温では、めっき液の蒸発、第一錫イオンの酸化促進により、めっき液の組成を安定化させることが困難となる。特に好ましい浴温は20℃～40℃以下である。

【0041】

電流密度は、めっき方法、被めっき物の形状、目的とするめっきの組成及び仕上がり外観等に応じて適宜最適な電流密度を選択し設定することができる。例えば、パレルめっき、ラックめっきの場合 $0.03\text{A}/\text{dm}^2 \sim 10\text{A}/\text{dm}^2$ であり、ジェットめっきのような強い液流動をとまなう高速めっきでは、 $50\text{A}/\text{dm}^2$ 程度までのより高い電流密度を利用できる。

【0042】

陽極としては、可溶性陽極（例えば、錫陽極、銅－錫合金陽極等）、不溶性陽極（例えば、白金陽極、チタン陽極、チタン－白金陽極、イリジウムオキサイド被覆チタン電極のような酸化物被覆陽極等）等の銅－錫合金めっき用として利用可能な公知の陽極が利用できる。

被めっき物については、特に限定はなく通電可能な物で有ればよい。例えば、鉄、鋼、銅、真鍮等の金属素材、あるいはセラミックあるいはプラスチック素材に予めなんらかの金属めっきが施された物等が挙げられる。

【0043】

本願発明によるピロリン酸浴は、服飾品・装飾品用のめっき、電子・電気部品等のめっきに好適に使用できるが、その他用途への適用も何ら制限するものではない。

【0044】

【実施例】

以下、実施例及び比較例を挙げて本願発明を説明するが、本願発明は以下の記載により限定されるものではない。

【0045】

(1) 添加剤 (A) 溶液の調製

アミン誘導体としてピペラジン、エピハロヒドリンとしてエピクロロヒドリン、グリシジルエーテル系化合物としてエチレングリコールジグリシジルエーテルを使用し、以下の添加剤 A-1～A-13 を調製した。

【0046】

添加剤 (A-1)

温度計、蛇管冷却機及び攪拌機をセットした密閉式容器に水 300 mL とピペ

ラジン1モルを投入し、攪拌溶解してピペラジン水溶液（a）を得た。また、エピクロロヒドリン1モル、エチレングリコールジグリシジルエーテル1モルを予め別容器で混合し混合物（b）を得た。この混合物（b）を攪拌状態で少量ずつピペラジン溶液（a）に投入した。この際、液温が上昇したが上限を80℃として、液温が65℃～80℃の範囲をキープするように混合物（b）の投入間隔を調節した。混合物（b）を全量投入後、液温を保ち、1時間攪拌した後、40℃以下になるまで冷却し、その後、水を添加し全量を2Lとし、添加剤A-1を得た。

【0047】

添加剤（A-2）～添加剤（A-13）

ピペラジン、エピクロロヒドリン、グリシジルエーテル系化合物の配合量が異なる以外は、添加剤A-1と同様の方法で作成し、これらを添加剤A-2～A-13とした。

【0048】

【表1】

表1：添加剤（A）成分

No	ピペラジン		エピクロロヒドリン		エチレングリコールジグリシジルエーテル	
	mol	g	mol	g	mol	g
A-1	1.0	86.1	1.0	92.5	1.0	150.2
A-2	1.0	86.1	0.6	55.5	1.0	150.2
A-3	1.0	86.1	0.8	74.0	1.0	150.2
A-4	1.0	86.1	1.2	111.0	1.0	150.2
A-5	1.0	86.1	1.8	166.5	1.0	150.2
A-6	1.0	86.1	1.0	92.5	0.2	30.0
A-7	1.0	86.1	1.0	92.5	0.3	45.1
A-8	1.0	86.1	1.0	92.5	2.5	375.4
A-9	1.0	86.1	1.0	92.5	4.0	600.7
A-10	1.0	86.1	1.0	92.5	-	-
A-11	1.0	86.1	-	-	1.0	150.2
A-12	1.0	86.1	1.0	92.5	5.5	825.9
A-13	1.0	86.1	2.5	231.3	1.0	150.2

【0049】

(2) 添加剤 (B)

メタンスルホン酸

(3) その他添加剤 (界面活性剤等)

(a) パーフルオロトリメチルアンモニウム塩

(b) 2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7ジオールジ (ポリオキシエチレン) エーテル

【 0 0 5 0 】

(4) めっき浴

ピロリン酸カリウムを所定量溶解した水溶液に、ピロリン酸銅、ピロリン酸第一錫を所定量溶解し、その後、添加剤 (A-1) ~ (A-13)、添加剤 (B)、その他添加剤を表 2 に示す所定量配合し、最後に水酸化カリウム水溶液およびまたはポリリン酸により所定の pH に調整することによってめっき浴を作成した。表 2 に作成しためっき浴の組成を示す。また、それぞれのめっき浴をハルセル試験法により、最適電流密度範囲、最小光沢電流密度を測定し下記の基準で評価した結果も合わせて表 2 に示す。

なお、表 2 の 35、36 に示す浴は、特開平10-102278号の実施例 1、特開2001-295092号の実施例 1 に記載の浴をこれら公報に準拠して作成したものである。

【 0 0 5 1 】

【表 2】

表 2 : めっき浴

No.	添加剤 (A)溶液		添加剤 (B)	添加剤 (C)		ピロリン酸 カリウム	ピロリン酸 銅	ピロリン酸 第一錫	浴pH	最適 光沢電 流密度 範囲	最低 光沢電 流密度
	種類	濃度 (g/l) *1	濃度 (g/l)	種類	濃度 (g/l)	濃度 (g/l)	濃度 (g/l) *2	濃度 (g/l) *2			
1	A-1	0.02	60	a	0.05	300	0.2	4.6	7.3	◎	◎
2	A-2	0.02	60	a	0.05	300	0.2	4.6	7.3	△	○
3	A-3	0.02	60	a	0.05	300	0.2	4.6	7.3	○	◎
4	A-4	0.02	60	a	0.05	300	0.2	4.6	7.3	◎	◎
5	A-5	0.02	60	a	0.05	300	0.2	4.6	7.3	◎	◎
6	A-6	0.02	60	a	0.05	300	0.2	4.6	7.3	○	△
7	A-7	0.02	60	a	0.05	300	0.2	4.6	7.3	◎	○
8	A-8	0.02	60	a	0.05	300	0.2	4.6	7.3	◎	◎
9	A-9	0.02	60	a	0.05	300	0.2	4.6	7.3	◎	◎
10	A-10	0.02	60	a	0.05	300	0.2	4.6	7.3	△	×
11	A-11	0.02	60	a	0.05	300	0.2	4.6	7.3	×	△
12	A-12	0.02	60	a	0.05	300	0.2	4.6	7.3	◎	○
13	A-13	0.02	60	a	0.05	300	0.2	4.6	7.3	○	◎
14	—	—	60	a	0.05	300	0.2	4.6	7.3	×	×
15	A-1	0.003	60	a	0.05	300	0.2	4.6	7.3	△	△
16	A-1	0.007	60	a	0.05	300	0.2	4.6	7.3	○	○
17	A-1	1.0	60	a	0.05	300	0.2	4.6	7.3	◎	◎
18	A-1	3.0	60	a	0.05	300	0.2	4.6	7.3	◎	◎
19	A-1	7.0	60	a	0.05	300	0.2	4.6	7.3	◎	◎
20	A-1	9.8	60	a	0.05	300	0.2	4.6	7.3	◎	◎
21	A-1	0.02	60	—	—	300	0.2	4.6	7.3	○	◎
22	A-1	0.02	60	b	1.0	300	0.2	4.6	7.3	◎	◎
23	A-1	0.02	60	a	0.05	300	0.2	4.6	2.0	◎	△
24	A-1	0.02	60	a	0.05	300	0.2	4.6	5.0	◎	○
25	A-1	0.02	60	a	0.05	300	0.2	4.6	7.0	◎	◎
26	A-1	0.02	60	a	0.05	300	0.2	4.6	8.0	◎	◎
27	A-1	0.02	60	a	0.05	300	0.2	4.6	8.7	○	◎
28	A-1	0.02	60	a	0.05	300	0.2	4.6	9.0	△	◎
29	A-1	0.02	60	a	0.05	300	0.2	4.6	10.0	めっき液に沈殿が 生じめっき不能	
30	A-1	0.02	—	a	0.05	300	0.2	4.6	7.3	◎	◎
31	A-1	0.02	50	a	0.05	300	0.2	6.5	7.2	◎	◎
32	A-1	0.02	25	a	0.05	300	0.4	7.0	7.2	◎	◎
33	A-1	0.02	75	a	0.05	300	1.0	17	7.2	◎	◎
34	A-1	0.02	90	a	0.05	300	0.4	7.0	7.2	◎	◎
35	特開平10-102278号 実施例1によるめっき浴									△	×
36	特開2001-295092号 実施例1によるめっき浴									△	×

*1: めっき中の添加剤(A)の有効成分(添加剤(A)100%として)の濃度(添加剤(A)溶液の濃度ではない)。

*2: 金属成分としての濃度

【 0 0 5 2 】

最適電流密度範囲の測定

テストピース：黄銅製ハルセル板（100×65mm）、ハルセル槽：267 mLのハルセル、電流：2A×5分でハルセル試験を行い、めっき後のハルセル板の光沢領域より、連続して光沢を有している電流密度の範囲（最適電流密度範囲）を測定し、以下の基準で評価した。

◎：7A/dm²以上

○：5A/dm²以上7A/dm²未満

△：3A/dm²以上5A/dm²未満

×：3A/dm²未満

【 0 0 5 3 】

最小光沢電流密度の測定

テストピース：黄銅製ハルセル板（100×65mm）、ハルセル槽：267 mLのハルセル、電流：0.5A×10分でハルセル試験を行い、めっき後のハルセル板の光沢領域を観察し、ハルセル板の低電流密度側のはじめてめっきが光沢を有しはじめる電流密度（最小光沢電流密度）を測定し、以下の基準で評価した。

◎：0.5A/dm²未満

○：0.5A/dm²以上0.8A/dm²未満

△：0.8A/dm²以上1.2/dm²未満

×：1.2A/dm²以上

【 0 0 5 4 】

銅－錫合金めっき

黄銅製のスタッド部材（商品名 16デュオ（YKKニューマックス（株）製）15kgをバレルに投入し、浸漬脱脂（エースクリーン5300（奥野製薬工業（株）製）：60g/L 50℃、12分）を行い水洗後、さらに電解脱脂（エースクリーン5300（奥野製薬工業（株）製）：100g/L、50℃、5V、12分）、水洗を行った。その後、3.5%塩酸溶液に室温で6分浸漬後、水洗を行い、表2に示すめっき浴中で30℃、電流密度0.15A/dm²で24分間めっきを行

った後、水洗後、100℃の温風で乾燥を行い実施例1～36のめっき品を得た。

この、めっき品の色調、不良発生率、耐食性、密着性を下記評価法により評価し、表3にまとめて示した。

【0055】

〔色調〕

めっき品の光沢の有無および色調を目視により評価した。

【0056】

〔不良品発生率（不良率）〕

めっき後の製品15kgの全量を、少量ずつ治具上に均一にならべた後、めっき外観を目視により観察し、色調および光沢の異なる製品を抜き不良品を選別した、これを全量にわたって行った後、選別された不良品の重量を測定し（不良率（％）＝（外観不良品重量（g）／15000（g））×100）として計算し、下記評価基準で評価した。

◎：2％未満

○：2％以上7％未満

△：7％以上20％未満

×：20％以上

【0057】

〔耐食性〕

恒温恒湿試験（60℃、98％RH）を行い、20時間後の、外観の変色の有無で評価した。

◎：変色無し

○：表面積の0％超5％以下が変色。

△：表面積の5％超25％未満が変色。

×：表面積の25％以上が変色。

【0058】

〔密着性〕

めっき品をペンチで潰し、その時のめっき剥離の有無を目視により評価した。

○：めっき剥離無し

△：わずかなめっき剥離有り

×：めっき剥離大

【0059】

【表 3】

表 3 : めっき品質性能

	No.	めっき浴 *1	色調	不良率	耐食性	密着性 試験
本発明例	1	1	光沢有、銀白色	◎	◎	○
本発明例	2	2	光沢有、銀白色	△	◎	○
本発明例	3	3	光沢有、銀白色	○	◎	○
本発明例	4	4	光沢有、銀白色	◎	○	○
本発明例	5	5	光沢有、銀白色	◎	○	△
本発明例	6	6	光沢有、銀白色	△	◎	○
本発明例	7	7	光沢有、銀白色	○	◎	○
本発明例	8	8	光沢有、銀白色	◎	○	○
本発明例	9	9	光沢有、銀白色	◎	△	△
比較例	10	10	光沢有、白色～黄白色	×	◎	○
比較例	11	11	光沢有、白色～黄白色	×	◎	×
本発明例	12	12	光沢有、銀白色	○	△	△
本発明例	13	13	光沢有、銀白色	○	△	△
比較例	14	14	光沢無、白色	×	×	×
本発明例	15	15	光沢有、銀白色	△	◎	△
本発明例	16	16	光沢有、銀白色	○	◎	○
本発明例	17	17	光沢有、銀白色	◎	◎	○
本発明例	18	18	光沢有、銀白色	◎	◎	○
本発明例	19	19	光沢有、銀白色	◎	○	○
本発明例	20	20	光沢有、銀白色	◎	△	△
本発明例	21	21	光沢有、銀白色	○	◎	○
本発明例	22	22	光沢有、銀色	◎	◎	○
本発明例	23	23	光沢有、銀白色	△	○	○
本発明例	24	24	光沢有、銀白色	○	◎	○
本発明例	25	25	光沢有、銀白色	◎	◎	○
本発明例	26	26	光沢有、銀白色	◎	◎	○
本発明例	27	27	光沢有、銀白色	○	◎	○
本発明例	28	28	光沢有、銀白色	△	○	△
本発明例	29	29	めっき液に沈殿が生じてめっき不可能			
本発明例	30	30	光沢有、銀白色	◎	◎	○
本発明例	31	31	光沢有、銀白色	◎	◎	○
本発明例	32	32	光沢有、銀白色	◎	◎	○
本発明例	33	33	光沢有、銀白色	◎	◎	○
本発明例	34	34	光沢有、銀白色	◎	◎	○
比較例	35	35	光沢有、白色～黄白色	×	◎	○
比較例	36	36	光沢有、白色～黄白色	×	◎	○

*1: 表2に記載のめっき浴

【0060】

【発明の効果】

本願発明によれば、工業的規模で利用可能なノーシアンタイプの銅－錫合金めっき用ピロリン酸浴が得られ、特にバレルめっきのように高電流密度状態と低電流密度状態との間で通電状態が絶えず変化するような用途においても、均一な処理が可能で不良発生率の低いノーシアンタイプの銅－錫合金めっき用ピロリン酸浴が得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 工業的規模で利用可能なノーシアンタイプの、特にバレルめっきのように高電流密度状態と低電流密度状態との間で通電状態が絶えず変化するような用途においても、均一な処理が可能で不良発生率の低い銅-錫合金めっき用ピロリン酸浴を提供する。

【解決手段】 アミン誘導体、エピハロヒドリン及びグリシジルエーテル系化合物よりなる添加剤（A）を含有し、エピハロヒドリン及びグリシジルエーテル系化合物の割合が、アミン誘導体 1 モルに対して、エピハロヒドリン 0.5 モル～2 モル、グリシジルエーテル系化合物 0.1 モル～5 モルであり、めっき浴の pH が 3～9 であり、所望により有機スルホン酸及び／または有機スルホン酸塩からなる添加剤（B）を含有するノーシアン銅-錫合金めっき用ピロリン酸浴。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-197597
受付番号	50200990948
書類名	特許願
担当官	森吉 美智枝 7577
作成日	平成 14 年 7 月 11 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000229449
【住所又は居所】	東京都練馬区北町 3 丁目 18 番 16 号 NNKビル

【氏名又は名称】	日本ニュークローム株式会社
----------	---------------

【代理人】 申請人

【識別番号】	100081086
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋人形町 2 丁目 2 番 6 号 堀口第 2 ビル 7 階 大家特許事務所

【氏名又は名称】	大家 邦久
----------	-------

【代理人】

【識別番号】	100117732
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋人形町 2 丁目 2 番 6 号 堀口第二ビル 7 階 大家特許事務所

【氏名又は名称】	小澤 信彦
----------	-------

【代理人】

【識別番号】	100121050
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋人形町 2 丁目 2 番 6 号 堀口第 2 ビル 7 階 大家特許事務所

【氏名又は名称】	林 篤史
----------	------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000229449]

1. 変更年月日 2002年 6月11日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都練馬区北町3丁目18番16号 NNKビル

氏 名 日本ニュークローム株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.